

(19) 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-240625

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)10月25日

H 01 G 9/02

D-7924-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 固体電解コンデンサ

⑰ 特 願 昭60-82843

⑱ 出 願 昭60(1985)4月18日

⑫ 発 明 者 小 島 利 邦 川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内  
 ⑫ 発 明 者 土 屋 宗 次 川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内  
 ⑫ 発 明 者 工 藤 康 夫 川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内  
 ⑫ 発 明 者 吉 村 進 川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内  
 ⑫ 発 明 者 尾 崎 潤 二 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
 ⑰ 出 願 人 松下電器産業株式会社 門真市大字門真1006番地  
 ⑱ 代 理 人 弁理士 中尾 敏 男 外1名

2

## 明 細 書

## 1、発明の名称

固体電解コンデンサ

## 2、特許請求の範囲

(1) 電解重合で得られる導電性高分子を固体電解質として有する固体電解コンデンサ。

(2) 導電性高分子がポリピロールあるいはポリフランである特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサ。

(3) 陽極に導電性高分子を電解重合して付着させるに際し、シュウ酸、アジピン酸等の有機酸を支持電解質とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の固体電解コンデンサ。

## 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は固体電解質を有する固体電解コンデンサに関するものである。

従来の技術

最近、電気機器のデジタル化にともなって、そこに使用されるコンデンサも高周波領域におい

てインピーダンスが低く、小型大容量化への要求が高まっている。従来、高周波領域用のコンデンサとしてはプラスチックフィルムコンデンサ、マイカコンデンサ、積層セラミックコンデンサなどが用いられている。またその他にアルミニウム乾式電解コンデンサやアルミニウムまたはタンタル固体電解コンデンサなどがある。アルミニウム乾式電解コンデンサでは、エッチングを施した陽・陰極アルミニウム箔を紙のセパレータを介して巻き取り、液状の電解質を用いている。又、アルミニウムやタンタル固体電解コンデンサでは前記アルミニウム電解コンデンサの特性改良のため電解質の固体化がなされている。この固体電解質形成には硝酸マンガ液に陽極箔を浸漬し、350℃前後の高温炉中にて熱分解し、二酸化マンガ層をつくる。このコンデンサの場合、電解質が固体のために高温における電解質の流出、低温域での凝固から生ずる機能低下などの欠点がなく。液状電解質と比べて良好な周波数特性、温度特性を示す。また、アルミニウム電解コンデンサはタンタ

ル電解コンデンサと同様誘電体となる酸化皮膜をひじょうに薄くできるために大容量を実現できる。

#### 発明が解決しようとする問題点

しかしながらこのように種々のコンデンサが使用されているが、フィルムコンデンサおよびマイカコンデンサでは形状が大きくなってしまったために大容量化がむずかしく、また積層セラミックコンデンサは、小型大容量の要望から生まれたものであるが、価格が非常に高くなることと、温度特性が悪いことなどの欠点を有している。アルミニウム電解コンデンサは酸化皮膜の損傷が起き易いために酸化皮膜と陰極間に電解質を施し随時損傷を修復する必要がある。このため電解質に液状のものを使用しているものは、電解質の液もれやイオン電導性などの理由から経時的に静電容量の減少や損失の増大をもたらすことと高周波特性、低温領域での損失が大きいことなどの欠点を有している。また固体電解質のものについても、高温で数回熱分解することによる酸化皮膜の損傷及び二酸化マンガンの比抵抗が高いことなどの理由から

高周波域での損失は十分に小さいとは言えない。さらに、TCNQ塩などの有機半導体を用いた固体電解コンデンサは、二酸化マンガンを用いたものに比して優れた高周波特性を示すが、有機半導体を塗布する際の比抵抗の上昇、陽極箔への接着性が弱いことなどが原因で理想的な特性を示すとは言えない。

本発明は上記従来の欠点を解消し、小形で高周波特性の良好な固体電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するもので、その基本構成は、電極間に電解重合で得られる導電性高分子を固体電解質として有するものである。

#### 作 用

本発明は上記構成のように、電解重合により得た導電性高分子を固体電解質として電極に付着形成させることにより従来のコンデンサの問題点である高周波領域の特性劣化、大容量大型化などの欠点を改善することができる。

本発明で開示する固体電解コンデンサに使用される導電性高分子としてはポリピロールあるいはポリフランが好適である。上記固体電解コンデンサの固体電解質として用いる導電性高分子の合成法として電解重合を行なうが、本発明では水溶液中の電解重合であることが望ましい。導電性高分子のモノマー（ピロール  $C_4H_4NH$ 、フラン  $C_4H_4O$ ）を溶媒（ $H_2O$ ）に溶かすため、親油性と新水性をもつ有機酸（アジピン酸など）を支持電解質として使用する。上記水溶液中にコンデンサの陽極を浸漬し、 $0.1 \text{ mA/cm}^2 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$  の定電流を10分～60分くらい流し続けると陽極に電解重合で得られる皮膜が形成される。更に、この重合膜を付着させた陽極をホウ酸水溶液中で化成すると、重合膜の下に陽極酸化皮膜が形成されることが判明した。この場合陽極酸化を行なうのは導電性高分子を付着した前でも後でも良いが、陽極酸化皮膜の性質は後から化成した方がより望ましい。

#### 実 施 例

以下に実施例を示す。

#### 〔実施例1〕

重合性モノマー（ピロール  $C_4H_4NH$ ） $1 \text{ M/l}$ 、アジピン酸（ $HOOC(CH_2)_4COOH$ ） $0.1 \text{ M/l}$ 、溶媒（ $H_2O$ ） $1 \text{ l}$  の水溶液に表面をエッチングしたアルミニウム箔を浸漬し、陽極面積に対し  $1 \text{ mA/cm}^2$  の電流を30分間流した。この際水溶液の温度は室温である。そして次に水  $1 \text{ l}$  にアジピン酸  $30 \text{ g}$  を加えた水溶液に前記電解重合を終えた巻取りユニットの陽陰極箔を浸漬し、 $1 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で  $100 \text{ V}$  まで昇圧し、 $100 \text{ V}$  にて30分～60分間に電流を  $1 \mu\text{A/cm}^2$  以下に下げた。なお、この時の水溶液の温度は  $70^\circ\text{C}$  とした。このアジピン酸水溶液による化成は電解重合膜が存在しない場合と全く同様に行なうことができた。更にこの陽極箔にアクアダフグ及び銀ペーストを用いて対極リードを取り出し、エポキシ樹脂により外装し、コンデンサ素子を完成させた。

得られたコンデンサは  $120 \text{ Hz}$  において  $3.5 \mu\text{F}$  の静電容量と、 $1.0\%$  の損失を示した。同じ

条件で化成された陽極箔の液中容量は $3.7 \mu F$ であったので95%の容量達成率となる。また1 MHzにおけるインピーダンスは $0.08 \Omega$ であった。更に、ピロール電解重合する支持電解質として、 $0.2 M/l$ のシュウ酸を用いた場合、得られたコンデンサの損失は0.5%と減少し、改良が認められた。

#### [ 実施例 2 ]

重合性モノマーとしてフラン( $C_4H_4O$ )を用い $0.1 M/l$ のシュウ酸水溶液を用いアルミニウム表面に厚さ15ミクロンの重合膜を形成させた。次にホウ酸水溶液( $0.1 M/l$ )の中で、 $1 mA/cm^2$ の定電流で150Vまで昇圧し、更に150Vの電圧を1時間、電流が $0.1 \mu A/cm^2$ となるまで保持した。実施例1と同様の方法でリード付け、外装を施し、コンデンサを試作し、初期特性を測定した。

120 Hzにおける容量は $3.1 \mu F$ 、損失は1.5%であり、1 MHzにおけるインピーダンスは $0.1 \Omega$ であった。また、85°Cでの負荷試験を

1000時間行った結果、容量は2%減少し、損失は1.5%となった。

#### 発明の効果

以上のように本発明は、電解コンデンサの電解質として電解重合によって得られる導電性高分子を用いることにより、初期容量が大きく、かつ容量経時変化が著しく小さくなり、また液体電解質と比べて $\tan \delta$ 、高周波インピーダンス、LCなどが小さくなる。更に温度変化による容量などの各特性の変化も少なくなりその効果は大きい。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名